УДК 621.384

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

В.А. Власов, А.И. Пушкарёв*, Г.Е. Ремнёв*, С.А. Сосновский, В.В. Ежов*, Т.И. Гузеева

Томский политехнический университет
E-mail: ssa77@mail2000.ru
*ГНУ НИИ ВН при ТПУ. E-mail: aipush@mail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования разложения гексафторида вольфрама в смеси с азотом и гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка. Приведены данные изменения состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, затраты энергии электронного пучка на диссоциацию фторидных соединений. Проведено математическое моделирование низкотемпературной плазмы (N_2 и WF_6), (H_2 и SF_6) газовых сред при инжекции электронного пучка.

Введение

В современных технологических процессах получения редкоземельных металлов и других веществ широко используются фторидные технологии [1]. Процесс восстановления металла из фторидного соединения осуществляется при нагревании смеси водорода с фторидом и является одним из самых энергозатратных этапов получения чистого металла. Кроме того, все ядерные технологии, связанные с применением урана, основаны на использовании U-235, содержание которого в природном уране составляет 0,7204 %, а содержание изотопа U-238 – 99,2739 % [2]. Поэтому основная часть урана, извлеченного из руд по фторидной технологии, находится на отвальных полях разделительных заводов в виде отвального гексафторида урана (ОГФУ). Накопление отвального урана продолжается в США и в Европе с 50-х годов XX века, и с тех пор на отвальных полях накопились миллионы тонн UF_6. В настоящее время радиоактивные отходы производства атомной энергетики – отвальный гексафторид урана складируют и хранят в специальных емкостях. ОГФУ при небольшом нагревании (температура кипения 56,5 °С) легко переходит в газообразное состояние. Проблема переработки и утилизации этих отходов обостряется с каждым годом, так как увеличиваются объемы хранилищ и понижается их надежность, обусловленная старением емкостей.

Большое значение имеет переработка отвального гексафторида урана в полезные продукты, что может значительно снизить затраты на его переработку. Аккумулируемый в ОГФУ фтор является основным сырьем фторидных технологий. Поэтому решение задачи комплексной переработки ОГФУ с получением твердых устойчивых соединений урана и безводного фтористого водорода (или молекулярного фтора) имеет важное экологическое и экономическое значение.

Процесс водородного восстановления фторидных соединений эффективно протекает и в неравновесных плазмохимических процессах, позволяющих значительно снизить затраты энергии за счет отсутствия нагрева газофазной смеси до высокой температуры. Кроме того, условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, благоприятны для организации цепных химических процессов. В этих условиях на получение требуемых продуктов расходуется энергия не только источника импульсного возбуждения, но и химическая энергия исходной реагентной смеси [3].

С целью определения основных закономерностей процесса восстановления фторидов в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, нами были выполнены исследования процесса разложения гексафторида вольфрама и гексафторида серы в смеси с азотом или водородом.

1. Экспериментальная установка

Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [4]. Параметры электронного пучка: энергия электронов 450...500 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, энергия в импульсе до 200 Дж, диаметр пучка 5 см. Схема эксперимента показана на рис. 1. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор через анодную фольгу (Al, 130 мкм) с торца. Реактор – цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л.

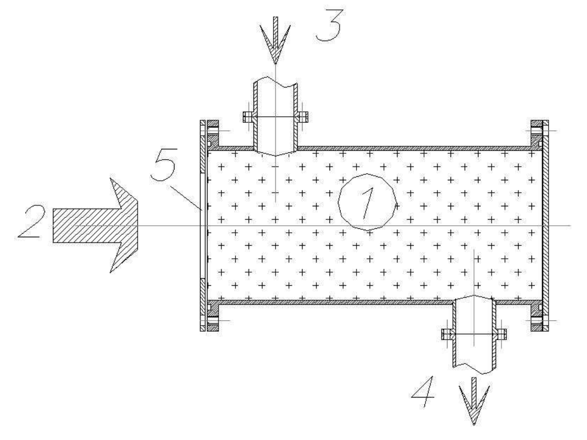


Рис. 1. *Схема эксперимента по разложению фторидных соединений: 1) плазмохимический реактор с реагентной смесью газов, 2) электронный пучок, 3 и 4) входной и выходной патрубки реактора, 5) анодная фольга*

Давление в реакторе и энергию электронного пучка, поглощенную в газе, контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления [5, 6]. Состав и изменение смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром МХ-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП с гальванической развязкой. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика.

2. Исследование разложения гексафторида вольфрама

В связи с опасностью радиоактивного заражения при работе с гексафторидом урана, на стадии отработки технологии переработки UF_6 мы использовали гексафторид вольфрама. По своим химико-физическим свойствам гексафторид вольфрама аналогичен гексафториду урана. При инжекции электронного пучка в плазмохимический реактор, наполненный смесью WF_6+N_2+Ar, зафиксировано образование пленки на стенках реактора. После напуска воздуха она приобретала темно-синий цвет. Толщина пленки, определенная методом вторичной ионной масс-спектрометрии, составляла около одного микрона, поэтому цвет пленки в основном определялся ее химическим составом, а не ее толщиной. Оксиды, фториды и оксифториды вольфрама, как и большинство соединений поливалентных металлов, имеют разнообразную окраску. Гексафторид вольфрама бесцветен, WF_4 – красно-коричневый, WOF_2 – черного цвета; WOF_4 – бесцветен. Известно соединение $WO_{2,96}F_{0,04}$ имеющее темно-синий цвет [7].

Рентгеноструктурный анализ вещества пленки показал, что это $W_{20}O_{58}$ (определение по 9–11 пикам). Следовательно, при напуске воздуха в реактор происходит окисление осажденного вольфрама до $W_{20}O_{58}$. Для компактного вольфрама в присутствии кислорода характерно окисление до диоксида вольфрама [8]. Но выполненные исследования разложения гексафторида вольфрама и тетрахлорида кремния [9, 10] импульсным электронным пучком показали, что в наших условиях металлы из газо-фазных соединений восстанавливаются в основном с образованием ультрадисперсных частиц.

Средняя плотность покрытия, образуемого на стенках реактора после инжекции электронного пучка, составляла 6±0,5 г/см^3 при плотности металлического вольфрама 18,6...19,1 г/см^3 [11]. Это также указывает на высокую дисперсность образуемого покрытия. Ультрадисперсные порошки вольфрама, имеющие размеры менее 10 мкм, пирофорны и сгорают на воздухе с образованием высшего оксида [8].

Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 не превышали в наших условиях 0,24 эВ. Причиной аномально низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования гексафторида вольфрама – 17,8 эВ [12]) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии импульсного электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе.

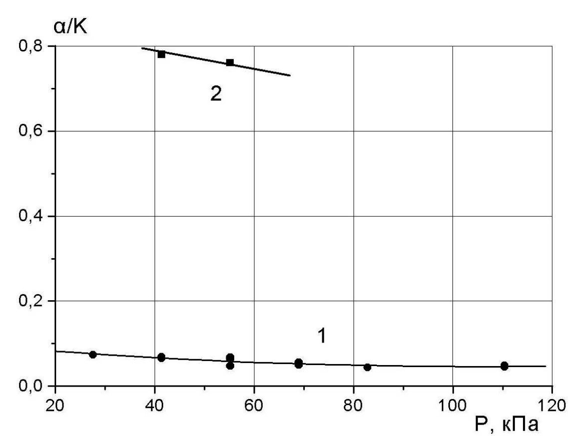


Рис. 2. *Зависимость нормированного коэффициента поглощения звука (α/K) в реакторе от давления: 1) N_2, Ar, O_2; 2) WF_6*

Исследование затухания звуковых волн, формируемых в реакторе при инжекции электронного пучка, показало, что коэффициент поглощения звуковых волн при вводе электронного пучка в газофазный гексафторид вольфрама в 14–15 раз выше, чем расчетное значение с учетом затухания гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе [6]. На рис. 2 показана зависимость коэффициента поглощения энергии звуковых колебаний в реакторе от давления для разных газов. Для сопоставления коэффициентов поглощения в разных газах величину нормировали на коэффициент *K*, учитывающий теплофизические свойства газов [6]. Точки на рис. 2 соответствуют экспериментальным данным, кривая 1 – расчет по формуле, учитывающей поглощение при отражении от торцов реактора и боковых стенок при распространении вдоль реактора [6]. Для азота, аргона и кислорода расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 30 %. Кривая 2 соответствует экспериментальным значениям коэффициента поглощения звуковых волн в парофазном гексафториде вольфрама. Значительное увеличение коэффициента поглощения при этом может быть обусловлено образованием кластеров в реакторе при инжекции электронного пучка.

3. Разложение гексафторида серы в смеси с водородом

На экспериментальном стенде также были выполнены исследования по восстановлению серы из SF_6 при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь 50 кПа SF_6+50 кПа H_2+8 кПа Ar.

На рис. 3 приведена масс-спектрограмма реагентного газа в объеме плазмохимического реактора после 150 импульсов электронного пучка. Основные пики, характерные для продуктов диссоциации SF_6, соответствуют *m*/*e* = 64 (димер серы), 68 и 86. На рис. 4 показано изменение площади пиков, соответствующих гексафториду серы, водороду и димеру серы, с увеличением поглощенной дозы импульсного электронного пучка.

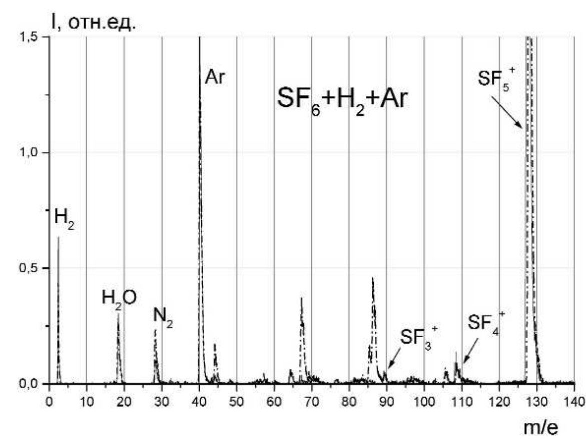


Рис. 3. *Масс-спектрограмма смеси SF_6 + H_2 + Ar после облучения*

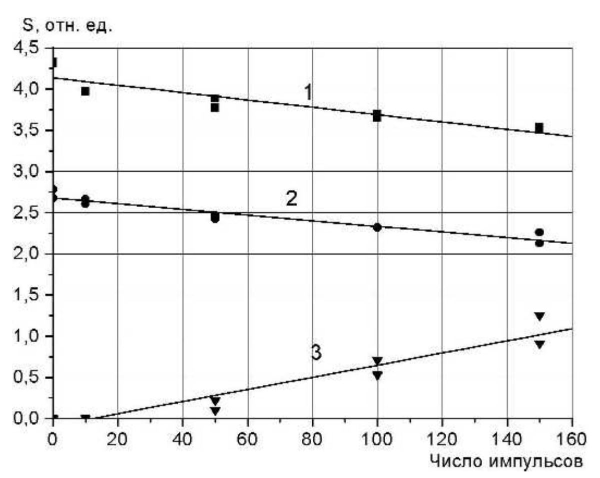


Рис. 4. *Зависимость площади пиков, от числа импульсов электронного пучка: 1) пентафторид серы SF_5^+, 2) H_2^+, 3) димер серы $2S^+$. Значения площади пика водорода увеличены в 20 раз, димера серы – в 50*

Разложение гексафторида серы сопровождалось образованием пленки серы на стенках реактора. На рис. 5 показана фотография поверхности предметного стекла, помещенного в объем реактора со смесью SF_6+H_2+Ar. После окончания облучения газофазной смеси на поверхности стекла сформировалась пленка светло-коричневого цвета. Толщина пленки, образованной при диссоциации гексафторида серы в смеси с водородом, была значительно больше, чем толщина пленки, образованной при разложении SF_6 в смеси с азотом.



Рис. 5. *Фотография пленки серы, сформированной на поверхности предметного стекла, помещенного в реактор*

В нашем случае за счет диссоциации прямым электронным ударом SF_6+e→S+6F+e или диссоциативного захвата низкоэнергетических электронов SF_6+e→SF_6^-→S+6F+e образуется атомарный фтор, вступающий затем в экзотермическую реакцию с молекулярным водородом H_2+F=HF+H+1,47 эВ.

Энергия, которая выделяется в экзотермической реакции, может расходоваться на разложение исходного гексафторида серы.

Оценим энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с водородом. Допустим, что 20 % энергии электронного пучка поглощается в газе и расходуется на разложение SF_6 (оценка сверху). При разложении 22 % исходного гексафторида серы за 150 импульсов (см. рис. 4) энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 не превышали 2,1 эВ.

Выполненные исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка показали, что в наших экспериментальных условиях радиолиз SF_6 протекает по цепному механизму. При расчете затрат энергии электронного пучка на разложение гексафторида серы не учитывали потерь энергии на возбуждение молекул аргона, на нагрев реагентного газа. Поэтому реальные значения затрат энергии электронного пучка на разложение SF_6 меньше 2 эВ и, соответственно, меньше стандартной энтальпии образования SF_6, равной 1207 кДж/моль (12,4 эВ/молекулу) [12].

5. Термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 и WF_6 газовых сред

Принципы, положенные в основу программы "TERRA" [13], базируются на предположении, что свобода всех частиц, участвующих в процессах химических превращений, не ограничена и поэтому пространственные градиенты всех параметров (в том числе концентраций) равны нулю.

При термодинамическом моделировании плазмохимических процессов существует возможность включать в число рассматриваемых соединений в том числе конденсированное вещество. Так, при моделировании превращений в системе (WF_6+N_2+e) существует потенциальная возможность рассмотреть поведение W(c), рис. 6. Такая возможность обусловлена тем, что конденсированная фаза в рассматриваемом процессе непрерывно образуется и существует в виде мелкодисперсных частиц.

Для введения W(c) в число учитываемых соединений может быть применен следующий прием. Он заключается в том, что молекуле конденсированного вещества приписываются свойства газа, но при этом газ образует кластеры, состоящие из большого числа молекул. Такое допущение позволяет с малой погрешностью определить свойства вещества.

Чем больше молярная масса газа, тем меньше создаваемое им парциальное давление. В пределе при p_i→0 энтропия становится зависящей только от температуры так же, как и у конденсированных веществ (здесь везде полагается, что газ идеальный, а конденсированные вещества несжимаемы).

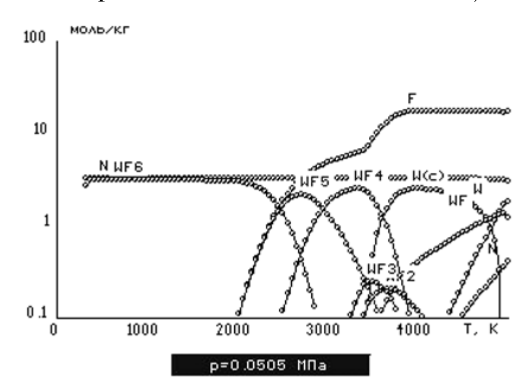


Рис. 6. *Расчетные значения мольных концентраций серы в низкотемпературной плазме N_2 и WF_6*

При проведении расчетов для упомянутой выше системы (WF_6+N_2+e) было сочтено достаточным рассматривать кластеры W(c) размером до 40 молекул.

Для проверки справедливости такого допущения были проведены сравнительные расчеты параметров равновесного состояния в системе (WF_6+N_2+e) при давлении 0,05 МПа и температуре 300...5000 K. Сравнивались результаты точного расчета и трех расчетов в приближении "больших молекул" с размерами кластеров k=10, 20 и 40 молекул. Результаты сравнения приведены в таблице:

Таблица. *Мольная равновесная концентрация W(c), моль/кг*

T, K	«Большие молекулы»			Точный расчет
	k=10	*k*=20	*k*=40	
800	0,7195	0,6849	0,6655	0,6421
900	0,9019	0,8737	0,8571	0,8361
1000	1,0023	0,9863	0,9761	0,9627
1100	1,0429	1,0357	1,0308	1,0241
1200	1,0576	1,0544	1,0522	1,0491
1300	1,0658	1,0652	1,0648	1,0592
1400	1,0668	1,0665	1,0663	1,0634
1500	1,0672	1,0670	1,0669	1,0653

Как видно из таблицы, размер кластера в 40 молекул является вполне достаточным. Его дальнейшее увеличение нежелательно, так как могут возрасти ошибки округления.

5. Термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 газовых сред

Расчет низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 был проведен на компьютере с использование автоматизированной системы термодинамических расчетов "TERRA" [13]. Расчеты выполнялись для интервала температур 300...10000 K и давлений исходной смеси 0,01...0,1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образую-

щихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей H_2 и SF_6 в следующих мольных соотношениях: и S:F:H-32:114:2. Часть данных расчётов представлена на рис. 7.

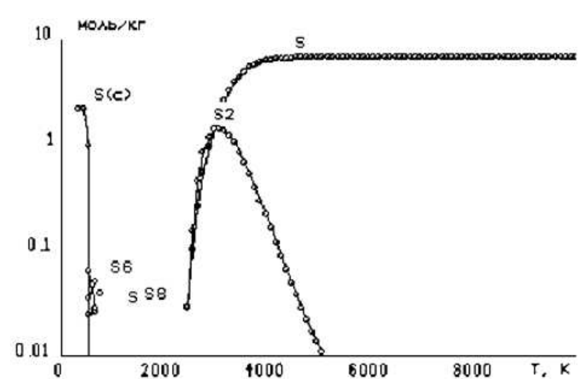


Рис. 7. *Расчетные значения мольных концентраций серы в низкотемпературной плазме H_2 и SF_6*

В случае плазмы H_2 и SF_6 стабильными продуктами разложения гексафторида серы в смеси с водородом являются HF, H_2F_2,SF_4 и кластеры серы.

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования разложения гексафторида вольфрама и гексафторида серы под действием импульсного электронного пучка показали, что реализуется цепной механизм разложения фторида. Энергозатраты электронного пучка на процесс восстановления значительно ниже энергии диссоциации WF_6 и SF_6. Неравновесный характер процесса восстановления обеспечивает стабилизацию димера серы после окончания процесса разложения. Проведено термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2-WF_6 и H_2-SF_6 газовых сред. Расчеты показывают возможность образования конденсированоой фазы в виде кластеров вольфрама и серы. Данные расчетов хорошо согласуются с результатами экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 279 с.
2. Туманов Ю.Н., Галкин А.Ф. Плазменно-ректификационная технология переработки газообразного фторидного сырья // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 54–61.
3. Елецкий А.В. Процессы в химических лазерах // Успехи физических наук. – 1981. – № 2. – С. 237–264.
4. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I., Kondratiev N.A., Goncharov D.V. High-current pulsed accelerator with matched transformer: construction and exploitation characteristics // IEEJ Transactions on fundamentals and materials. – 2004. – № 6. – P. 491–495.
5. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л., Суслов А.И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // Известия вузов. Физика. – 2001. – № 7. – С. 93–97.
6. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журнал. – 2002. – № 2. – С. 260–264.
7. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 240 с.
8. Рипан Н., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1976. – 346 с.
9. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Кузнецов Ф.А., Резниченко М.Ф. Получение кремния прямым восстановлением $SiCl_4$ при воздействии сильноточного импульсного электронного пучка // Кремний – 2003: Тезисы докл. 3 Росс. конф. по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе. – Москва, 2003. – С. 360–361.
10. Пушкарев А.И. Воздействие импульсного пучка электронов на газо-фазные галогениды кремния и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2002. – 19 с.
11. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
12. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 364 с.
13. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217–218.